



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 042 517
A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 81104293.6

Int. Cl.³: **B 01 D 13/04**
A 61 M 1/03, C 08 L 1/02

Anmeldetag: 04.06.81

Priorität: 12.06.80 DE 3021943

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.12.81 Patentblatt 81/52

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

Anmelder: Akzo GmbH
Postfach 10 01 49 Kasinostrasse 19-23
D-5600 Wuppertal-1(DE)

Erfinder: Gerlach, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.
Friedenstrasse 30
D-8750 Aschaffenburg(DE)

Erfinder: Behnke, Joachim, Dr. Dipl.-Ing.
In den Weizenäckern 26
D-8762 Amorbach(DE)

Erfinder: Brandner, Alexander, Dr. Dipl.-Chem.
Dr. Jordan-strasse 12a
D-8765 Erlenbach(DE)

Dialysemembran aus Cellulose und Verfahren zu deren Herstellung.

Dialysemembran aus regenerierter Cellulose in Form von Flachfolien, Schlauchfolien oder Hohlfäden durch Verfahren einer Spinnlösung, die im wesentlichen aus Cellulose und einem tertiären Aminoxid besteht, in ein Nichtlösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die in Abhängigkeit von der Ultrafiltrationsleistung einstellbare dialytische Permeabilität für Vitamin B 12, gemessen bei 20°C, gleich oder größer ist als der aus der linearen Regressionsgleichung

$$DL_{\text{Vitamin B12}} = 5,3 \text{ (UFL)} + 2,3 \cdot 10^{-3}$$

errechenbare Wert ist, wobei die Ultrafiltrationsleistung zwischen 0 und $10 \cdot 10^{-4}$ ml/minN beträgt, sowie ein Verfahren zur Herstellung der Dialysemembran welches sich dadurch auszeichnet, daß ein Gemisch aus 7 Gew.-% bis 25 Gew.-% Cellulose, 93 - 50 Gew.-% tertiären Aminoxid, gegebenenfalls bis 25 Gew.-% Nichtlösungsmittel und bis zu 10 Gew.-% übliche Zusätze, in einem Mischorgan in weniger als 8 min. und bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C zur Lösung gebracht wird, daß man die Lösung entgast, durch eine Breitschlitzdüse, Ringschlitzdüse oder Hohlfadendüse in ein Fällbad extrudiert, gewaschen und nach Zusatz von Weichmacher unter Schrumpfbegrenzung bei Temperatu-

EP 0 042 517 A1

Dialysemembran aus Cellulose und Verfahren zu deren Herstellung

A k z o GmbH

Wuppertal

* * *

Die Erfindung betrifft Dialysemembranen aus regenerierter Cellulose in Form von Flachfolien, Schlauchfolien oder Hohlfäden durch Verformen einer Spinnlösung, die im wesentlichen aus Cellulose und einem tertiären Aminoxid besteht, in ein Nichllösungsmittel, sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Aus der CH-PS 191 822 ist es bekannt, daß sich Cellulose in tertiärem Aminoxid lösen läßt, und daß sich die Cellulose durch Einbringen einer solchen Lösung in ein wäßriges Fällbad, regenerieren läßt. Ein anderes Verfahren zum Lösen von Cellulose in tertiären Aminoxiden beschreibt die US-PS 3 447 939.

Die DE-OS 28 30 683, DE-OS 28 30 684 und DE-OS 28 30 685 beschreiben Verfahren zum Lösen von Cellulose in tertiärem Aminoxid, wobei N-Methyl-Morpholin bevorzugtes Aminoxid ist und das tertiäre Aminoxid gegebenenfalls nicht lösendes Verdünnungsmittel enthält.

Das erhaltene lagerfähige Produkt kann unmittelbar zum Extrudieren in ein Nichtlösungsmittel eingesetzt werden, wobei Folien oder Fäden aus regenerierter Cellulose entstehen.

Dialysemembranen aus regenerierter Cellulose in Form von Flachfolien, Schlauchfolien oder Hohlfäden sind seit längerem bekannt, wobei die Regeneration der Cellulose nach dem Cuoxam-Verfahren, nach dem Viskoseverfahren oder durch Hydrolyse von Celluloseacetat erfolgen kann. Je nach dem angewendeten Verfahren und den Verfahrensbedingungen erhält man Membranen mit unterschiedlichen Dialyseeigenschaften, wie beispielsweise Ultrafiltrationsleistung, Permeabilität für verschiedene Molekülgrößen, Wasserrückhaltevermögen und unterschiedliche Verhältnisse mehrerer solcher Eigenschaften zueinander. Im allgemeinen steht die hydrodynamische Permeabilität in einem bestimmten Verhältnis zur diffusiven Permeabilität.

Beispielsweise in der DE-OS 28 23 985 wird eine Cellulosemembran, die nach dem Cuoxamverfahren hergestellt ist, beansprucht, die eine größere hydrodynamische Permeabilität (Ultrafiltrationsleistung) aufweist, als sie sonst beim Cuoxam-Verfahren erzielt wird. Derartige Membranen spielen eine Rolle bei der Behandlung von unter Bluthochdruck leidenden Patienten, bei denen zur Reinfusion größerer Flüssigkeitsmengen in den menschlichen Blutkreislauf eine Membran mit erhöhter hydrodynamischer Permeabilität erwünscht ist, die gleichzeitig auch eine ausreichend hohe diffusive Permeabilität aufweist, wie sie von der nach dem Cuoxam-Verfahren regenerierten Cellulose erreicht wird.

Dialysemembranen aus regenerierter Cellulose, die nach dem Cuoxam-Verfahren regeneriert wurden, verlieren ihre dialytische Permeabilität bei Unterschreitung der Ultrafiltrationsleistung von $1 \cdot 10^{-4}$ ml/min. N in so starkem Maße, daß sie als Membran für die Dialyse, insbesondere für die Hämodialyse nicht mehr brauchbar sind.

In der GB-PS 1 144 759, die die Regeneration von Cellulose aus Spinnlösungen, die im wesentlichen aus Cellulose und tertiärem Aminoxiden bestehen, beschreibt, wird auch die Verwendungsmöglichkeit der so regenerierten Cellulose zu Dialysemembranen erwähnt, ohne jedoch überhaupt die vielfältigen damit in Zusammenhang stehenden Probleme überhaupt anzuschneiden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Schaffung einer Dialysemembran aus regenerierter Cellulose mit ausreichender Festigkeit und insbesondere mit bisher unbekannten Dialyseeigenschaften.

Gelöst wurde diese Aufgabe durch eine Membran der eingangs erwähnten Art, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die in Abhängigkeit von der Ultrafiltrationsleistung einstellbare dialytische Permeabilität für Vitamin B12, gemessen bei 20°C , gleich oder größer als der aus^{der} linearen Regressionsgleichung $DL_{\text{Vitamin B12}} = 5,3 \cdot (\text{UFL}) + 2,3 \cdot 10^{-3}$ errechenbare Wert ist, wobei die Ultrafiltrationsleistung von 0 bis $10 \cdot 10^{-4}$ ml/min. N beträgt.

Die erfindungsgemäße Dialysemembran weist also eine deutlich höhere Vitamin-B12-Permeabilität auf als die bisher bekannten Dialysemembranen aus regenerierter Cellulose. Insbesondere ist es von Vorteil, daß nunmehr Dialysemembranen zur Verfügung stehen, die auch dann noch eine erhebliche Vitamin-B12-Permeabilität aufweisen, wenn praktisch keine Ultrafiltrationsleistung mehr gemessen wird.

Hervorragende erfindungsgemäße Dialysemembranen sind solche, die ganz oder teilweise aus substituierter Cellulose bestehen, wobei der Substitutionsgrad der substituierten Cellulose vorzugsweise zwischen 0,1 und 0,7 liegt.

Substituierte Cellulosen, die im Rahmen der Erfindung zu guten Dialysemembranen mit der hohen Vitamin-B12-Permeabilität bei vergleichsweise geringer Ultrafiltrationsleistung führen, sind Carboxyalkylcellulose, alkylierte Cellulose, wie Methylcellulose, Aethylcellulose aber auch gemischt substituierte wie beispielsweise Hydroxypropyl-methyl-Cellulose.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Dialysemembran, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Gemisch aus 7 Gew.-% bis 25 Gew.-% Cellulose, 93 bis 50 Gew.-% tertiärem Aminoxid, gegebenenfalls bis 25 Gew.-% Nichtlösungsmittel und bis zu 10 Gew.-% übliche Zusätze, jeweils bezogen auf das Gewicht der Spinnlösung, in einem Mischorgan in weniger als 8 min. und bei Temperaturen zwischen 80 und 150 °C zur Lösung gebracht wird, die Lösung entgast, durch eine Breitschlitzdüse, Ringschlitzdüse oder Hohlfadendüse in ein Fällbad extrudiert, gewaschen und nach Zusatz von Weichmacher unter Schrumpfbehinderung bei Temperaturen zwischen 50 und 110 °C getrocknet und aufgewickelt wird.

Als tertiäre Aminoxide haben sich beispielsweise Triäthylaminoxid, Dimethylcyclohexylaminoxid, Dimethyläthanolaminoxid, Dimethylbenzylaminoxid, Methylpiperidinoxid, Methylpyrrolidinoxid, Pyridinoxid als geeignet erwiesen. Bevorzugt wird jedoch N-Methyl-Morpholin-N-oxid. Gegebenenfalls enthält die Spinnlösung 10 bis 25 Gew.-% eines Nichtlösungsmittels. Als Nichtlösungsmittel kommen in Frage: Wasser, niedrige ein- und mehrwertige Alkohole, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, höhersiedende Amine, insbesondere das zum tertiären Aminoxid korrespondierende Amin.

Ein Parameter, der die Ultrafiltrationsleistung in der Dialysemembran beeinflusst, ist die Konzentration der Cellulose in der Spinnlösung, wobei eine geringere Konzentration zu höheren Ultrafiltrationsleistungen führt. Höhere Cellulosekonzentrationen führen zu hohen Viskositäten, durch die die Verspinnbarkeit beeinträchtigt wird.

Gegebenenfalls werden der Spinnlösung bis zu 10 Gew.-% Zusätze beige-mischt. Als solche kommen beispielsweise viskositätsbeeinflussende

Zusätze, Stabilisatoren und/oder Weichmacher in Frage. Stabilisatoren verhindern einen zu großen Abbau im Polymerisationsgrad und andere Schädigungen, die sich in einer Verfärbung der regenerierten Cellulose auswirken. Bewährt haben sich hierzu bisher beispielsweise Citronensäure und/oder Glucose. Als Zusätze können auch anorganische und/oder organische Salze, die in der Spinnlösung löslich sind, eingesetzt werden, um dadurch beispielsweise die Porenstruktur zu beeinflussen.

Während bei den bisher bekannten Dialysemembranen als Cellulose stets eine hochwertige Cellulose mit hohem Polymerisationsgrad verwendet wurde, beispielsweise Baumwollinters, ist es bei der erfindungsgemäßen Dialysemembran ohne weiteres möglich auch Cellulosen mit einem geringerem Polymerisationsgrad einzusetzen. Aus toxikologischen Gründen muß lediglich sichergestellt sein, daß keine im Blut übergehenden Substanzen in der Cellulose verbleiben, d. h. man sollte auf Harz- und Hemicellulosefreiheit achten.

Die Temperatur im Extruder sollte so hoch als nur möglich eingestellt werden, weil dadurch die Verweilzeit verringert werden kann, ferner wird die Verarbeitbarkeit aufgrund der geringeren Viskosität verbessert - beispielsweise Entgasung, höhere Cellulosekonzentration und damit geringere Ultrafiltrationsleistung bei hervorragenden Werten der dialytischen Permeabilität für Vitamin B12.

Bis zu Temperaturen von 150 °C ließ sich das Gemisch für die Spinnlösung noch ohne gravierende Schädigungen der Cellulose bearbeiten, besonders dann, wenn dem Gemisch beispielsweise 3 % Zitronensäure als Stabilisator zugesetzt waren. Die Arbeitstemperatur muß auf jeden Fall oberhalb der Schmelztemperatur des gewählten tertiären Aminoxids liegen. Durch Beimischungen an Nichtlösungsmitteln wird der Schmelzpunkt der meisten in Frage kommenden tertiären Aminoxide so weit gesenkt, daß Temperaturen um 80 °C bereits ausreichen, um die Spinnlösung herzustellen.

Als Fällbad kommen solche Flüssigkeiten und Lösungen in Betracht, die mit dem tertiären Aminoxid mischbar sind. Hier sind Wasser, niedere ein- und mehrwertige Alkohole, Ketone, Amine und insbesondere wäßrige Lösungen zu nennen. Die genannten Stoffe können für sich oder im Gemisch

untereinander eingesetzt werden. Zur Beeinflussung der Koagulation enthält das Fällbad in bevorzugter Weise 1 bis 25 Gew.-% tertiäres Aminoxid.

Gegebenenfalls können dem Fällbad Salze, wie beispielsweise Natriumsulfat oder Natriumacetat zugesetzt sein, um die Quellung der regenerierten Cellulose bei der Koagulation zu begrenzen.

Im allgemeinen beträgt die Fällbadtemperatur Raumtemperatur. Höhere Fällbadtemperaturen sollten vermieden werden, um eine Verringerung der Dialyseleistungen der Membran zu vermeiden.

Unter den genannten Bedingungen reicht in den meisten Fällen eine Verweilzeit im Fällbad von 2 min. aus. Das Auswaschen der Reste an tertiärem Aminoxid und gegebenenfalls von Zusätzen erfolgt in üblicher Weise im Gegenstrom mit Wasser von 12 bis 40 °C und erfordert eine Verweilzeit von höchstens 2 bis 4 min.

Um einer Verhornung und Versprödung beim Trocknen entgegenzuwirken, wird der ausgewaschene und noch nassen Dialysemembran ein Weichmacher zugegeben. Dies kann durch Eintauchen in eine wäßrige und/oder alkoholische Lösung eines Weichmachers oder Aufsprühen oder Aufdrucken einer solchen Lösung erfolgen. Für Zwecke der Hämodialyse kommen im allgemeinen nur solche Verbindungen in Frage, die toxikologisch ohne Einschränkung Verwendung finden können. Als geeignet haben sich erwiesen: Glyzerin, Polyäthylenglykole, 1.3-Butandiol, Glucose und Gemische der genannten Substanzen.

Die erhaltenen erfindungsgemäßen Dialysemembranen werden bei Temperaturen zwischen 50 und 110 °C in ähnlicher Weise getrocknet, wie es von anderen Dialysemembranen aus regenerierter Cellulose bekannt ist. Geeignet sind dazu Walzentrockner, Bandtrockner oder andere Trocknertypen, die gewährleisten, daß die Trocknung unter Schrumpfbehinderung erfolgt. Unter Schrumpfbehinderung soll verstanden sein, daß Maßnahmen getroffen werden, die eine Dimensionsverringerung in Längs- und Querrichtung weitgehend ausschließen. Eine Verringerung in der Dicke ist zulässig. Im allgemeinen beginnt man die Trocknung bei höherer Temperatur und verringert sie gegen Ende der Trockenstrecke.

In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird das Gemisch für die Spinnlösung in weniger als 4 min. zur Lösung gebracht, was insbesondere durch eine entsprechend höhere Temperatur im Extruder ermöglicht wird.

Die höhere Temperatur im Extruder ist jedoch nur dann möglich, wenn die Spinnlösung bereits einen Stabilisator enthält. Für Spinnlösungsgemische ohne Stabilisator wird ein Temperaturbereich von 90 bis 110 °C im Extruder bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Dialysemembranen weisen eine hohe dialytische Permeabilität im sogenannten mittelmolekularen Bereich (500 - 5000 Dalton) auf, der durch die Vitamin-B12-Clearance als Testmolekül ausgedrückt wird. Diese hohe dialytische Permeabilität bleibt auch dann im wesentlichen erhalten, wenn durch eine Nachbehandlung die hydraulische Permeabilität für Wasser (= Ultrafiltrationsleistung) drastisch auf den für die Hämodialyse optimalen Wert gesenkt wird.

Durchgeführt wird diese Nachbehandlung in der Weise, daß die erhaltene Dialysemembran vor dem Zusatz von Weichmachern in wasserhaltigen Flüssigkeiten 5 bis 50 min., vorzugsweise 10 bis 20 min., bei Temperaturen von 50 bis 105 °C, vorzugsweise 60 bis 80 °C, behandelt wird.

Als wasserhaltige Flüssigkeit werden neben Wasser als solchem eine 75 bis 85 Gew.-%ige wäßrige Hydrazinlösung oder ein Gemisch aus Wasser und/oder einwertigen Alkoholen mit 1-3C-Atomen und Glyzerin bevorzugt.

Als Mischorgan, mit dem besonders günstige kurze Verweilzeiten zum Mischen der Spinnlösung zu einer homogenen entgasten Lösung erreicht wurden, hat sich ein Doppelschneckenextruder mit Entgasungszone besonders bewährt. Vorzugsweise weisen die Schnecken im Doppelschneckenextruder gleiche Drehrichtung auf.

Anhand der nachfolgenden Beispiele wird die Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

In einen Doppelschneckenextruder mit Entgasungszone und gleichlaufender Schnecke wird über eine Dosierdoppelschnecke kontinuierlich mit einer Menge von 36 g/min einer Mischung aus 20 Gew.% Buchensulfitcellulose mit einem mittleren Polymerisationsgrad von 795 Anhydroglukoseeinheiten (Gewichtsmittel), 68 Gew.% N-Methylmorpholin-N-oxid und 12 % Wasser zugeführt. Der Extruder war auf 100°C (ausgenommen Einzugszone) beheizt. In der Entgasungszone wird bei 10 mbar das Gemisch entgast, wobei Luft und ein Teil des Wassers entfernt werden. Nach 4 min Verweilzeit im Extruder wurde die erhaltene klare Lösung filtriert und mittels einer Meßpumpe einer Spindüse zugeführt. Die Düse mit einer Schlitzbreite von 180 mm und einer Spalteinstellung von 600 µm war auf 130°C beheizt und war in einem Abstand von 10 mm über der Fällbadoberfläche angeordnet. Als Fällbad diente Wasser von 20°C. Bei einer Abzugsgeschwindigkeit von 4 m/min und einer Verweilzeit im Fällbad von 2,5 min wurde die Membran ausgefällt, gewaschen und nach Tauchen in einem Weichmacherbad, dessen Zusammensetzung 35 Gew.% Glycerin, 45 Gew.% Äthanol und 20 % Wasser betrug, und Abpressen in einem Duo in einem Bandtrockner bei einer Kammertemperatur von 65°C unter Schrumpfbehinderung getrocknet und aufgewickelt. Die so erhaltene Membran war transparent und hatte folgende Dialyseeigenschaften:

$$UFL = 3,2 \times 10^{-4} \left[\frac{\text{ml}}{\text{min N}} \right]$$

$$DL(\text{Vitamin B12}) = 3,9 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{cm}}{\text{min}} \right]$$

Die Bruchlast nach DIN 53455 beträgt in Längsrichtung 1836 cN, die Bruchdehnung 25,9 %. Die Dicke der Membran im trockenen Zustand beträgt 13 μm , der Wassergehalt 7,9 %, der Glycerin-gehalt 25%.

Beispiel 2

In analoger Weise wurde eine Spinnlösung mit einem Cellulose-gehalt von 14 % zu einer Membran verarbeitet. Die getrockne-te Membran ergab folgende Werte:

$$\text{UFL} = 6,3 \times 10^{-4} \left[\frac{\text{ml}}{\text{min N}} \right]$$

$$\text{DL}_{\text{Vit B12}} = 6,1 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{cm}}{\text{min}} \right]$$

$$\begin{aligned} \text{DL Harnstoff} &= 37,3 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{cm}}{\text{min}} \right] \\ \text{Dicke} &= 13 \mu\text{m} \end{aligned}$$

Bruchlast längs = 1600 cN quer = 500 cN

Bruchdehnung längs = 23% quer = 140 %

Wassergehalt = 8 Gew. %

Glyceringehalt = 22 Gew. %

Beispiel 3

Anstelle der Breitschlitzdüse wurde eine kern-mantelsymmetri-sche beheizbare Bikomponentendüse eingesetzt. Der Außendurch-messer der Düsenbohrung betrug 1100 μm , die Kernnadel einen von 700 μm . Als hohlraumbildende Flüssigkeit diente ein Paraffinöl (Primol[®] 340, Esso AG). Die Spinnlösung hatte eine Cellulosekonzentration von 22%. Bei einer Fördermenge von $1,8 \left[\frac{\text{g}}{\text{min}} \right]$ pro Spinndüse und einem Abzug von $15 \left[\frac{\text{m}}{\text{min}} \right]$ wurden Hohlfäden von 300 μm Außendurchmesser und 20 μm Wandstärke erhalten. Nach Entfernen der Innenflüssigkeit mit Methylenchlorid und Trockenblasen wurde der Hohlfaden auf seine dialytischen Eigenschaften hin untersucht:

Gemessen wurde die Ultrafiltrationsrate und wegen der besseren Vergleichbarkeit auf Ultrafiltrationsleistung umgerechnet.

Die UFR (bei 20°C gemessen) beträgt $3,5 \left[\frac{\text{ml}}{\text{m}^2 \text{ h Torr}} \right]$,
das entspricht einer

$$\text{UFL von } 4,3 \times 10^{-4} \left[\frac{\text{ml}}{\text{min N}} \right]$$

$$\text{DL}_{\text{Vit B12}} = 5,5 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{cm}}{\text{min}} \right]$$

Beispiel 4

Eine analog dem Beispiel 1 hergestellte Membran wurde vor dem Weichmacherzusatz 12 min bei 75°C mit Wasser nachbehandelt und anschließend in üblicher Weise mit Weichmacher versehen und getrocknet. Dadurch wurde eine praktisch nicht mehr meßbare UFL bei einer gleichzeitigen $\text{DL}_{\text{Vit B12}} = 2,6 \times 10^{-3} \left[\frac{\text{cm}}{\text{min}} \right]$ gemessen.

Patentansprüche

1. Dialysemembran aus regenerierter Cellulose in Form von Flachfolien, Schlauchfolien oder Hohlfäden durch Verformen einer Spinnlösung, die im wesentlichen aus Cellulose und einem tertiären Aminoxid besteht, in ein Nichtlösungsmittel zu Flachfolien, Schlauchfolien oder Hohlfäden, dadurch gekennzeichnet, daß die in Abhängigkeit von der Ultrafiltrationsleistung einstellbare dialytische Permeabilität für Vitamin B 12, gemessen bei 20 °C, gleich oder größer ist als der aus der linearen Regressionsgleichung

$$DL_{\text{Vitamin B}_{12}} = 5,3 \text{ (UFL)} + 2,3 \cdot 10^{-3}$$

errechenbare Wert ist, wobei die Ultrafiltrationsleistung zwischen 0 und $10 \cdot 10^{-4}$ ml/minN beträgt.

2. Dialysemembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose ganz oder teilweise aus substituierter Cellulose besteht.
3. Dialysemembran nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Substitutionsgrad der substituierten Cellulose 0,1 bis 0,7 beträgt.

4. Verfahren zur Herstellung der Dialysemembran nach den Ansprüchen 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch aus 7 Gew% bis 25 Gew% Cellulose, 93 - 50 Gew% tertiären Aminoxid, gegebenenfalls bis 25 Gew% Nichtlösungsmittel und bis zu 10 Gew% übliche Zusätze, jeweils bezogen auf das Gewicht der Spinnlösung, in einem Mischorgan in weniger als 8 min und bei Temperaturen zwischen 80 und 150°C zur Lösung gebracht wird, daß man die Lösung entgast, durch eine Breitschlitzdüse, Ringschlitzdüse oder Hohlfadendüse in ein Fällbad extrudiert, gewaschen und nach Zusatz von Weichmacher unter Schrumpfbehinderung bei Temperaturen zwischen 50 und 110°C trocknet und aufwickelt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Fällbad eine mit dem tertiären Aminoxid mischbare Flüssigkeit oder Lösung ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5 dadurch gekennzeichnet, daß der überwiegende Anteil der Flüssigkeit oder Lösung, Wasser, ein- oder mehrwertiger Alkohol, Keton oder Amin oder ein Gemisch aus diesen ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Fällbad 1,0 bis 25 Gew% tertiäres Aminoxid enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 4 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlösung als Zusatz einen Stabilisator enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 4 - 8 dadurch gekennzeichnet, daß die Spinnlösung als Zusatz einen Weichmacher enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 4 - 9 dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch für die Spinnlösung in weniger als 4 min zur Lösung gebracht wird.

11. Verfahren nach Anspruch 4 - 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch für die Spinnlösung bei Temperaturen zwischen 90 - 110°C zur Lösung gebracht wird.
12. Verfahren nach Anspruch 4 - 11, dadurch gekennzeichnet, daß die erhaltene Dialysemembran vor dem Zusatz von Weichmacher in wasserhaltigen Flüssigkeiten 5 bis 50 min bei Temperaturen von 50 bis 105°C behandelt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserhaltige Flüssigkeit eine 75 bis 85 Gew.prozentige wässrige Hydrazinlösung ist.
14. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als wasserhaltige Flüssigkeit Gemisch aus Wasser und/oder einwertigen Alkoholen und 1 - 3 C-Atomen und Glyzerin eingesetzt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserhaltige Flüssigkeit 10 - 40 Gew% Glyzerin enthält.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 12 - 15 dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei Temperaturen von 60 - 80°C durchgeführt wird.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 12 - 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsdauer 10 - 20 min beträgt.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 4 - 17 dadurch gekennzeichnet, daß als Mischorgan ein Doppelschneckenextruder mit Entgasungszone eingesetzt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 18 dadurch gekennzeichnet, daß die Schnecken im Doppelschneckenextruder gleiche Drehrichtung aufweisen.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0042517

Nummer der Anmeldung
EP 81 10 429.3

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.) |
|------------------------|---|-----------------------------|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | betrifft Anspruch | |
| D/A | GB - A - 1 144 759 (EASTMAN KODAK CORP.) | | B 01 D 13/04 A 61 M 1/03 C 08 L 1/02 |
| A | FR - A - 2 423 559 (AKZONA INC.) & DE - A - 2 848 471 | | |
| A | GB - A - 2 001 320 (AKZONA INC.) | | |
| D | & DE - A - 2 830 685 | | |
| A | EP - A - 0 001 047 (HOECHST AG.) | | |
| A | FR - A - 2 355 540 (AKZO NV.) & DE - A - 2 627 858 & DE - A - 2 705 734 | | |
| A | GB - A - 2 022 117 (AKZO NV.) | | |
| D | & DE - A - 2 823 985 | | |
| A | GB - A - 1 028 461 (S.R.M. ELLIS) | 13 | |
| ----- | | | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) |
| | | | B 01 D 13/04 D 01 F 2/02 C 08 L 1/02 C 08 B 1/00 C 08 B 16/00 A 61 M 1/03 C 08 J 5/18 |
| | | | KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE |
| | | | X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| X | Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt. | | |
| Recherchenort | Den Haag | Abschlußdatum der Recherche | Prüfer |
| | | 30-09-1981 | HOORNAERT |

EPA form 1503.1 06.78

